

(HBRA )

Inventor: KRONEISEN A

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000146913	A	20000526	JP 99296158	A	19991019	200036 B
DE 19849105	C1	20000921	DE 1049105	A	19981024	200047

Priority Applications (No Type Date): DE 1049105 A 19981024

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000146913	A		5 G01N-027/62	
DE 19849105	C1		G01N-027/62	

Abstract (Basic): JP 2000146913 A

NOVELTY - Total hydrocarbon content is measured using flame ionization detection technique. A large amount of oxygen is supplied and methane is oxidized in presence of oxidation catalyst. The amount of oxidized methane is deducted from total hydrocarbon content and amount of hydrocarbons other than methane is thus measured.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for an equipment used to measure hydrocarbon (other than methane) content.

USE - For use in measuring content of hydrocarbons (other than methane) contained in industrial waste gas and motor vehicle exhaust gas.

ADVANTAGE - The amount of hydrocarbons (other than methane) contained in waste gas is measured efficiently. Oxidation of methane is performed to an optimum level. Oxygen can be supplied independently or along with hydrogen.

Dwg.1/2

Derwent Class: E19; J04; S03

International Patent Class (Main): G01N-027/62

International Patent Class (Additional): G01N-031/00; G01N-031/10

?map anpryy temp s4

1 Select Statement(s), 1 Search Term(s)

Serial#TD042

?exs

Executing TD042

S5 4 AN=DE 1049105

?s s5 not s4

4 S5

1 S4

S6 3 S5 NOT S4

?logoff

06feb02 09:24:12 User034901 Session D11495.2

Sub account: 000348-297

\$21.58 0.833 DialUnits File351

\$3.57 1 Type(s) in Format 2

\$4.43 1 Type(s) in Format 7

\$8.00 2 Types

\$29.58 Estimated cost File351

\$0.21 TELNET

\$29.79 Estimated cost this search

\$30.09 Estimated total session cost 0.904 DialUnits

### Status: Signed Off. (2 minutes)



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 198 49 105 C 1

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
G 01 N 27/62

⑲ Aktenzeichen: 198 49 105.0-52  
⑳ Anmeldetag: 24. 10. 1998  
㉑ Offenlegungstag: -  
㉒ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 21. 9. 2000

DE 198 49 105 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

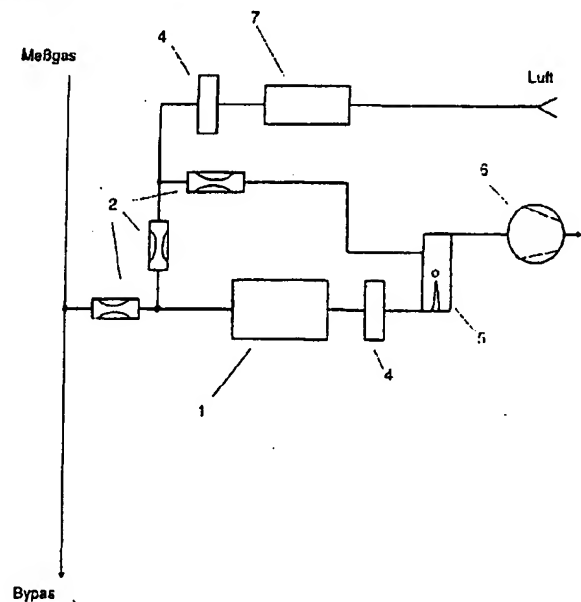
⑦③ Patentinhaber:  
ABB Patent GmbH, 68309 Mannheim, DE

⑦② Erfinder:  
Kroneisen, Armin, Dipl.-Chem.Dr., 60489 Frankfurt, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
DE 26 26 905 A1

⑤④ Verfahren und Einrichtung zur methanfreien Kohlenwasserstoffmessung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren sowie eine Einrichtung zur methanfreien Kohlenwasserstoffmessung gemäß Oberbegriff der Patentansprüche 1 und 6. Um ein Verfahren sowie eine Einrichtung der gattungsgemäßen Art dahingehend weiterzubilden, daß eine optimale Oxydation auch unter schwankenden Meßgaszusammensetzungen möglich ist und zudem der apparative Aufwand minimiert wird, ist erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß vor der Oxydationskatalyse dem Meßgas zusätzlicher Sauerstoff zugeführt wird.



DE 198 49 105 C 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren sowie eine Einrichtung zur methanfreien Kohlenwasserstoffmessung gemäß Oberbegriff der Patentansprüche 1 und 6.

Die Messung von Kohlenwasserstoffen wie sie in Industrie- oder Automobilabgasen auftreten, erfolgt im gattungsbildenden Verfahren bzw. bei einer gattungsbildenden Einrichtung unter Zuhilfenahme sogenannter Flammenionisationsdetektoren (FID). Bei den genannten Abgasen treten Kohlenwasserstoffe verschiedenartigster Zusammensetzung auf. Ein überwiegender Anteil am Gesamtkohlenwasserstoff besteht aus Methan. Dem Methan kommt aber im Gegensatz zu vielen anderen Kohlenwasserstoffverbindungen keine direkt kurzfristigen oder langfristigen Schädigungen zu. Demzufolge kommt der bewußten Messung von Industrie- und Automobilabgasen im Hinblick auf ihren Methangehalt keine besondere Bedeutung zu. Besonderes Augenmerk liegt auf den Kohlenwasserstoffverbindungen, die dann entstehen, wenn in Industrieanlagen oder in Automobilen eine uneffiziente Verbrennung vorliegt. Dabei spielen lediglich die Kohlenwasserstoffe außer Methan eine umwelt- und damit gesundheitsrelevante Rolle. Zumeist sind diese Verbrennungsprozesse insbesondere wegen den gesetzlichen Umweltauflagen zu überwachen. Aus der DE-OS 26 26 905 ist eine Anordnung zur Messung von Kohlenwasserstoffen in Gasen bekannt. Dabei wird die Flammenionisationsmethode angewendet. Dabei wird in einem Teilstrom aus dem Meßgas alle Kohlenwasserstoffe entfernt bis auf Methan, und in einem zweiten Teilstrom werden alle Kohlenwasserstoffe dem Detektor zugeführt. Aus beiden Teilströmen wird der Differenzwert ermittelt. Nachteilig ist hierbei, daß Meßgasströme dieser Art den Detektor sehr stark verschmutzen.

So werden insbesondere bei aufwendigen größeren Verbrennungsanlagen, wie in der Industrie, auch zum Teil aufwendige Meßanlagen installiert, um die Verbrennung zu optimieren. Optimierung der Verbrennung bedeutet in diesem Zusammenhang, daß eine vollständige Verbrennung vorliegt, bei der auch eine weitestgehend vollständige Oxydation der Kohlenwasserstoffverbindungen erfolgt.

Grundsätzlich unterliegen Verbrennungsanlagen, wie sie in der Industrie vorzufinden sind, ohnehin der Überwachung. Von daher ist es im Interesse jedes Verbrennungsanlagenbetreibers oder aber auch grundsätzlich aller Industriebetriebe betreibenden, daß die Abgase innerhalb der gesetzlichen Normen liegen. Hierzu werden die Verbrennungsprozesse, wie oben bereits erwähnt, online überwacht. Die Meßergebnisse während der online-Überwachung werden dabei dahingehend berücksichtigt, daß, abhängig von diesen ermittelten Werten, die Verbrennungsparameter geregelt werden.

Ein weiterer Anwendungsfall für die online-Einflussnahme auf Verbrennungen sind die mittlerweile gesetzlich vorgeschriebenen Katalysatoranlagen bei Automobilen. Über dieselben werden bestimmte Substanzen oder möglicherweise im wesentlichen auch nur die Temperatur gemessen und daraus die Verbrennung, d. h. die Kraftstoff-Luftzusammensetzung derart geregelt, daß eine optimierte und damit weitestgehend vollständige Verbrennung vorliegt.

Wie oben bereits ausgeführt, liegen in üblichen Verbrennungsabgasen Kohlenwasserstoffe vor, von denen der weitaus größte Anteil aus Methan besteht. Da Methan jedoch bei der Überwachung von Verbrennungsanlagen nur eine verschwindende Rolle spielt, ist es wichtig, die übrigen Kohlenwasserstoffsignale von dem Signal des Methans zu trennen.

Hierzu wird üblicherweise eine Anordnung gewählt, bei welcher zwei Detektoren, beispielsweise zwei Flammenio-

nisationsdetektoren, parallel betrieben werden. Einem der beiden Flammenionisationsdetektoren ist ein Oxydationskatalysator vorgeschaltet, dem anderen nicht. Auf demjenigen Meßgaspfad, der dem Flammenionisationsdetektor ohne Oxydationskatalysator zugeführt wird, wird somit die Summe aller Kohlenwasserstoffe gemessen, d. h. das dort ermittelte Gesamtsignal beinhaltet alle Kohlenwasserstoffe und somit auch das weitaus überwiegende Methan. Im zweiten Meßgaspfad ist, wie oben bereits ausgeführt, dem zweiten Flammenionisationsdetektor ein Oxydationskatalysator vorgeschaltet. In diesem Oxydationskatalysator, welcher im übrigen auf eine Arbeitstemperatur von in der Regel ca. 250°C beheizt ist, werden alle Kohlenwasserstoffe, mit Ausnahme des Methans, zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert. Am Ausgang des Oxydationskatalysators bleibt als Repräsentant für die Kohlenwasserstoffe somit nur noch Methan übrig. Dieses Methan wird sodann dem zweiten Flammenionisationsdetektor zugeführt und erzielt dort das entsprechend proportionale Methansignal. Die beiden Signale des ersten und des zweiten Flammenionisationsdetektors werden sodann elektronisch zusammengeführt und die Differenz gebildet. Das sich in Differenz ergebende Signal ist damit das Kohlenwasserstoffsignal außer Methan. Mit anderen Worten heißt dies, daß durch diese Detektor- bzw. Meßanordnung der ansonsten hohe Offset durch Methan von den übrigen Kohlenwasserstoffsignalen getrennt wird. D. h., übrig bleibt die Summe aller Kohlenwasserstoffe außer Methan. Dieses Meßergebnis steht dann wiederum in großem Interesse im Hinblick auf die oben genannte umweltverträgliche Verbrennung, weil lediglich die Kohlenwasserstoffe außer Methan eine umwelt- und damit gesundheitsrelevante Rolle spielen. Die Meßsignale der so interessierenden Kohlenwasserstoffe sind daher also von dem relativ großen methaninduzierten Offset getrennt.

Besonderes Augenmerk liegt dabei auf dem Betrieb des Katalysators. Bei einem solchen Katalysator können Betriebszustände auftreten, bei denen der zur Oxydation der Kohlenwasserstoffe notwendigen Sauerstoff im Meßgas nur unzureichend vorhanden ist oder sogar ganz fehlt. Hierzu werden die Kohlenwasserstoffe zu teerähnlichen Produkten umgewandelt, die die aktive Oberfläche des Katalysators verkleben. Die Wirksamkeit des Katalysators nimmt daher rasch ab. Eine Regeneration ist bei hohen Temperaturen, beispielsweise über 600°C mit Luft oder Sauerstoff teilweise möglich und erfordert jedoch zwei Katalysatorelemente, damit der Meßbetrieb während der Regenerationsphase des einen hexagten Elementes ungestört weiterlaufen kann. Die redundante Auslegung der Katalysatoranordnung ist zum einen kostenaufwendig und zum anderen apparativ nur schwer beherrschbar. Wichtig ist hierbei, zu erwähnen, daß man bei dem Betrieb herkömmlicher Anlagen für die Oxydation nur das Meßgas zur Verfügung stellt und davon ausgeht, daß darin zumindest teilweise genügend Sauerstoff vorhanden ist. Dies ist jedoch in vielen Fällen nicht der Fall.

Ausgehend hiervon liegt der Erfindung somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren sowie eine Einrichtung der gattungsgemäßen Art dahingehend weiterzubilden, daß eine optimale Oxydation auch unter schwankenden Meßgaszusammensetzungen möglich ist und zudem der apparative Aufwand minimiert wird.

Die gestellte Aufgabe ist im Hinblick auf ein Verfahren der gattungsgemäßen Art erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 und/oder des Patentanspruchs 2 gelöst. Weitere vorteilhafte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den nachfolgenden Ansprüchen 3 bis 5 angegeben.

Bei einer Einrichtung der gattungsgemäßen Art ist die gestellte Aufgabe erfindungsgemäß durch die kennzeichnen-

den Merkmale des Patentanspruchs 6 gelöst.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Einrichtung sind in den übrigen Ansprüchen angegeben.

Der Kern der Erfindung sowohl in verfahrensgemäßer als auch in einer demnach arbeitenden Vorrichtung besteht darin, daß dem Meßgas im Bereich des Oxydationskatalysators, d. h. im Meßgaspfad zum Oxydationskatalysator hin, Sauerstoff oder Luft zugeführt wird. Hierdurch wird gewährleistet, daß stets eine optimale Oxydation durch eine grundsätzlich ausreichende Sauerstoffmenge gewährleistet ist. Damit sind die o. g. Nachteile durch Verkleben des Katalysators vermieden. Die daraus erzielte Wirkung ist wiederum, daß die Katalysatoranordnung nicht redundant ausgelegt werden muß. Weiterhin kann entweder ausschließlich oder auch gemeinsam zum Sauerstoff Wasserstoff zugeführt werden. Im zweitgenannten Fall hat dies die Wirkung einer nachkatalytischen Bildung von Wasser.

Die Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und nachfolgend näher beschrieben.

Es zeigt:

Fig. 1 erfindungsgemäße beispielhafte Luftzumischung.  
Fig. 2 bekannte Zusammenschaltung zweier FID's.

Fig. 1 zeigt die erfindungsgemäße Luftzumischung auf denjenigen Meßgaspfad bzw. FID-Meßpfad, dem der besagte Oxydationskatalysator 1 vorgeschaltet ist. Hierzu wird Luft einer Brennluftaufbereitung 7 zugeführt und hernach durch einen Filter 4 geleitet. Von dort aus ist ein Bypass vorgesehen, der über eine Düse oder Kapillare 2 die Brennluft zum einen direkt dem FID 5 zuführt und zum anderen über eine weitere Düse 2 die besagte Brennluft parallel zur Meßgaszuführung dem Oxydationskatalysator 1 zuführt. D. h., hier wird Luft, respektive dem darin enthaltenen Sauerstoff, dem Meßgas zugeführt. Die vor der Oxydationsstufe zugeführte Brennluft bzw. der darin enthaltene Sauerstoff, bewirkt eine weitestgehende, vollständige Oxydation der Kohlenwasserstoffe im besagten Oxydationskatalysator. Dabei wird von der Wirkung her dem Meßgas zusätzlicher Sauerstoff beigemischt, was bewirkt, daß die Kohlenwasserstoffe möglichst vollständig oxydieren, zu Kohlendioxyd und Wasser. Die Oxydation betrifft hierbei alle Kohlenwasserstoffe, außer Methan. D. h., Methan wird dem Oxydationskatalysator passieren und über eine Filter dem FID zugeführt. Der so im Meßgas Methangehalt wird sodann über den FID ermittelt. Die im übrigen vollständige Oxydationskatalyse der übrigen Kohlenwasserstoffe ist dabei so vollständig, daß die oben beschriebenen Nachteile vermieden sind und der Katalysator nicht verklebt.

In einem praktischen Beispiel enthält Automobilabgas als Meßgas für den FID einen maximalen Wert von Kohlenwasserstoffen von etwa 10.000 ppm, gemessen als  $C_3$ . Aus der kohlenwasserstofffrei aufbereiteten Brennluft für den FID wird dem Meßgas Luft mit einem Anteil von etwa 25% zugemischt. Der so erreichte Mindestanteil des Sauerstoffs von rd. 5% reicht für eine vollständige Verbrennung der Kohlenwasserstoffe am Katalysator aus. Damit wird die befürchtete Verterung oder Verklebung der aktiven Oberfläche des Katalysators vermieden und eine Regenerationsrichtung, die, wie oben beschrieben, redundant ausgelegt werden müßte, kann hierbei entfallen.

Die vorgeschlagene konstante Verdünnung des Meßgases wird bei der Kalibrierung der Meßeinrichtung automatisch mitberücksichtigt und führt daher zu keinem Meßfehler.

Ein weiteres Beispiel könnte darin bestehen, anstelle der zuzumischenden Luft 100% reinen Sauerstoff dem Meßgas vor dem Katalysator zuzudosieren. Damit verringert man den Verdünnungsgrad des Meßgases um den Faktor 5, da Luft nur rd. 20% aus Sauerstoff besteht. Anstelle der Ver-

dünnung um 25% entsteht dann eine von nur 5%.

Dieses Verfahren ist dann sinnvoll, wenn der zu bestimmende Methangehalt sehr niedrig ist und die Nachweisgrenze des FID für eine einwandfreie Erfassung des Methans nicht mehr ausreicht.

Hinter dem FID 5 ist eine Saugpumpe 6 angeordnet, die das Gas in die Meßeinheit d. h. den FID hineinsaugt.

Fig. 2 zeigt einen Aufbau, wie er generell zur methanfreien Kohlenwasserstoffmessung verwendet wird und Ausgangspunkt der vorliegenden Erfindung ist. Hierbei wird das Meßgas in zwei Teilpfade aufgeteilt, wobei in jedem der Teilpfade jeweils ein Flammenionisationsdetektor 20, 30 angeordnet ist. In dem oberen Flammenionisationsdetektor 20 wird die Summe aller Kohlenwasserstoffe ermittelt, also sozusagen das Gesamtsignal respektive des darin, wie oben beschriebenen, dominant enthaltenen Methans.

Im unteren Teilpfad der Meßgasführung befindet sich ein zweiter Flammenionisationsdetektor, dem ein Oxydationskatalysator 10 vorgeschaltet ist. Dieser Oxydationskatalysator oxydiert aus dem Meßgas alle Kohlenwasserstoffe, außer Methan. Am Ausgang des Oxydationskatalysators steht somit an Kohlenwasserstoffverbindungen lediglich nur das Methan zur Verfügung, was dem zweiten Flammenionisationsdetektor 30 zugeführt wird. Der dort ermittelte Wert entspricht dem Methangehalt im Meßgas. Die beiden meßeilektrophorischen elektrischen Ausgangssignale der beiden Flammenionisationsdetektoren werden zwecks Differenzbildung in einer entsprechenden elektronischen Differenzschaltung 40 bearbeitet, und aus der Summe aller kohlenwasserstoffproportionalen Signale, respektive des Methansignals, dann das isolierte Methansignal subtrahiert. Aus der Differenz bildet sich somit ein Signal, welches dem Restgehalt an Kohlenwasserstoffen, außer Methan, proportional ist.

Diese Meßanordnung ist üblich und mit den oben aus dem Stand der Technik beschriebenen Nachteilen behaftet.

Der Unterschied zwischen einer solchen Anordnung aus dem Stand der Technik gemäß Fig. 2 und der erfindungsgemäßen Anordnung gemäß Fig. 1 ist die Einbindung der zu Fig. 1 beschriebenen weiteren Sauerstoff- und/oder Wasserstoffzufuhr.

Die erfindungsgemäße Einbindung besteht nun darin, auf den Meßpfad, der den Oxydationskatalysator enthält, eine Luft- bzw. Sauerstoffzumischung oder bzw. und ggfs. Wasserstoff Zumischung zu richten, so daß eine vollständige Oxydation aller Kohlenwasserstoffe, außer Methan, gewährleistet ist, wie dies Fig. 1 zeigt.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Messung des Restgehaltes an Kohlenwasserstoffen nach Abzug des Methangehaltes vom Gesamtkohlenwasserstoffgehalt, bei Verbrennungsgasen, mit Hilfe der Flammenionisationsdetektionstechnik, bei welchem zunächst der Gesamtkohlenwasserstoffgehalt gemessen und davon der durch Oxydationskatalyse bis auf Methan oxydierte methanbestimmte Kohlenwasserstoffgehalt gemessen und vom Gesamtkohlenwasserstoffgehalt anschließend abgezogen wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß vor der Oxydationskatalyse dem Meßgas zusätzlicher Sauerstoff zugeführt wird.

2. Verfahren zur Messung des Restgehaltes an Kohlenwasserstoffen nach Abzug des Methangehaltes vom Gesamtkohlenwasserstoffgehalt, bei Verbrennungsgasen, mit Hilfe der Flammenionisationsdetektionstechnik, bei welchem zunächst der Gesamtkohlenwasserstoffgehalt gemessen und davon der durch Oxydation

onskatalyse bis auf Methan oxydierte methanbestimmte Kohlenwasserstoffgehalt gemessen und vom Gesamtkohlenwasserstoffgehalt anschließend abgezogen wird, insbesondere nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß vor der Oxydationskatalyse dem Meßgas zusätzlicher Wasserstoff zugeführt wird. 5

3. Verfahren zur Messung des Restgehaltes an Kohlenwasserstoffen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der zugeführte Sauerstoff aus aufbereiteter Umgebungsluft stammt. 10

4. Verfahren zur Messung des Restgehaltes an Kohlenwasserstoffen nach Anspruch 3 dadurch gekennzeichnet, daß ein Bypass von aufbereiteter Verbrennungsluft direkt zu demjenigen Flammenionisationsdetektor geführt wird, welcher den Restgehalt an Kohlenwasserstoffen nach Abzug des Methangehaltes vom Gesamtkohlenwasserstoffgehalt mißt. 15

5. Verfahren zur Messung des Restgehaltes an Kohlenwasserstoffen nach einem oder mehreren der vorgehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß auch die zusätzliche Brennluft, bzw. das den zusätzlichen Sauerstoff enthaltende Gas ebenfalls über eine strömungstechnisch hinter dem Flammenionisationsdetektor angeordnete Ansaugpumpe angesaugt wird. 20

6. Einrichtung zur Messung des Restgehaltes an Kohlenwasserstoffen mit Hilfe zweier Flammenionisationsdetektoren, wobei die beiden Flammenionisationsdetektoren strömungstechnisch zum Meßgaseingang parallel geschaltet sind, ein Flammenionisationsdetektor direkt vom Meßgas beaufschlagt wird und dem weiteren parallel geschalteten Flammenionisationsdetektor ein Oxydationskatalysator vorgeschaltet ist, dadurch gekennzeichnet, daß an der Meßgaseingangsseite zum Oxydationskatalysator (1) mindestens eine weitere, zusätzlichen Sauerstoff und/oder Wasserstoff tragende Gaszuführung vorgesehen ist. 25 30 35

7. Einrichtung nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzlichen Sauerstoff tragende Gaszuführung einen Bypass enthält, welcher direkt eingangsseitig mit dem entsprechenden Flammenionisationsdetektor (5) verbunden ist. 40

8. Einrichtung nach Anspruch 6 oder 7 dadurch gekennzeichnet, daß sowohl das aufbereitete Meßgas, wie auch der über den besagten Bypass geführte, zusätzlichen Sauerstoff tragende Gasanteil über eine strömungstechnisch hinter dem besagten FID (5) angeordnete Ansaugpumpe (6) ansaugbar ist. 45

9. Einrichtung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß sowohl in der Meßgaszuführung, wie auch in der Zuführung des zusätzlichen Sauerstoff tragenden Gases sowie auch im Bypass zum Flammenionisationsdetektor jeweils ein Strömungswiderstand (2) angeordnet ist. 50

10. Einrichtung nach Anspruch 9 dadurch gekennzeichnet, daß die besagten Strömungswiderstände (2) als Düsen oder Kapillaren ausgebildet sind und zueinander einstellbar sind. 55

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

60

65

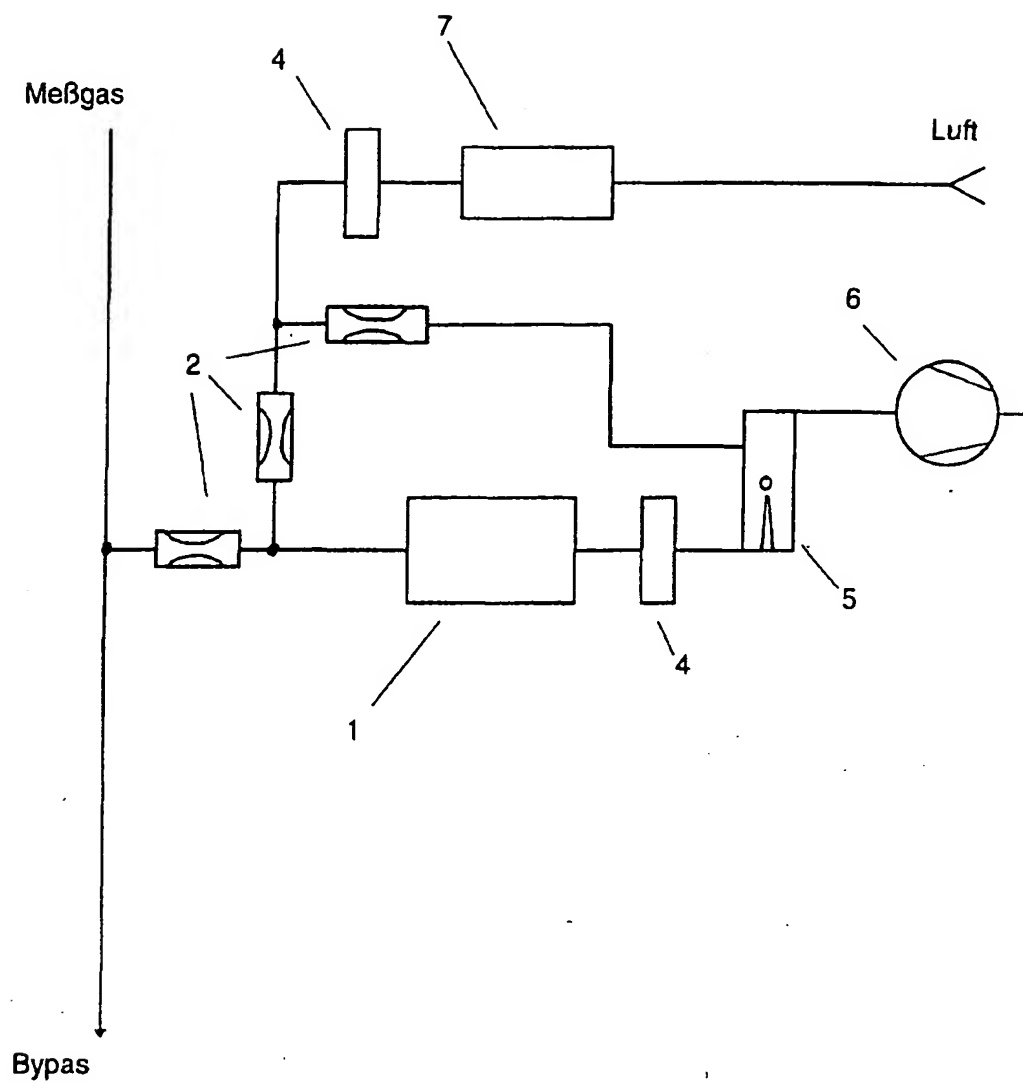


Fig. 1

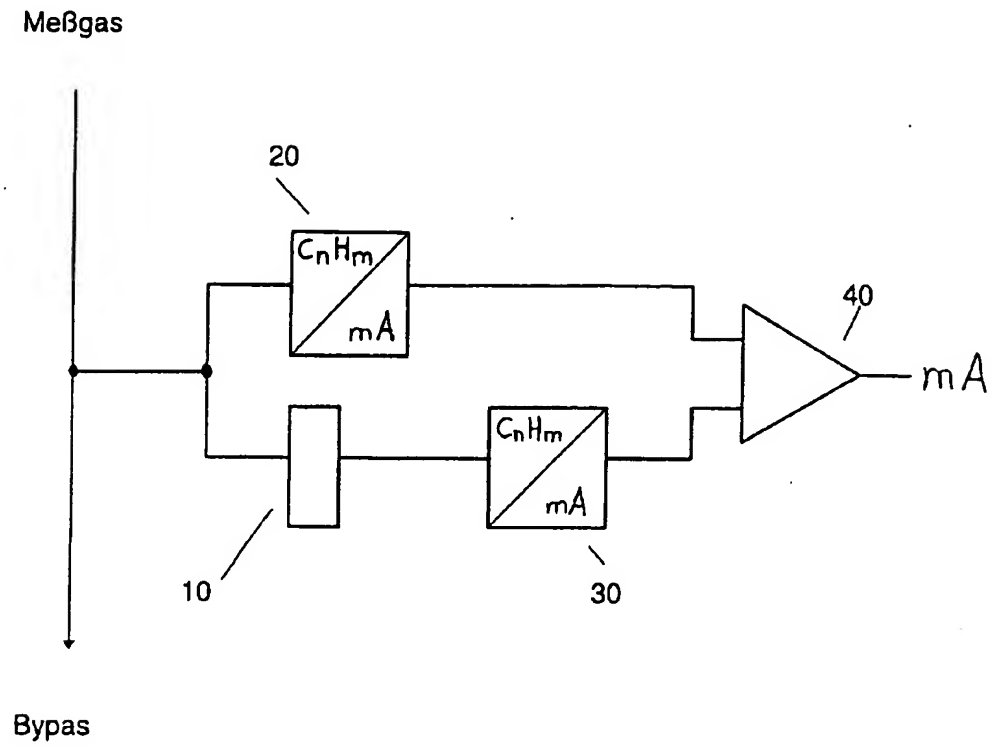


Fig. 2